

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-209988

(43)Date of publication of application : 21.08.1990

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
// H05B 33/14

(21)Application number : 01-029681

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1989

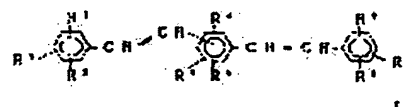
(72)Inventor : HOSOKAWA CHISHIO  
KUSUMOTO TADASHI  
AZUMA HISAHIRO

## (54) THIN-FILM ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject element, capable of emitting especially blue rays of light with high brightness and efficiency simply by applying a low voltage and readily producible in higher yield by using a specific distyrylbenzene-based compound as a material for a light emitting layer.

CONSTITUTION: The objective element obtained by using a distyrylbenzene-based compound expressed by formula I [R1 to R9 are H, OH, 1-6C alkyl, alkoxy, acyl, carboxyl or formula II (R10 and R11 are H, 1-6C alkyl, phenyl or substituted phenyl) and R4 to R6 may be mutually linked to form a saturated 5- or 6-membered ring] as a material for a light emitting layer. The above-mentioned element has high productivity and is capable of readily providing a large area with hardly any defective, such as pinhole, and used as illuminants of various display devices.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

<http://www1.ipdl.jpo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAa12570DA402209988P1.htm>

11/22/2002

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-209988

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 11/06  
// H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号  
Z 7043-4H  
6649-3K

⑬ 公開 平成2年(1990)8月21日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全14頁)

⑭ 発明の名称 薄膜エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平1-29681

⑰ 出 願 平1(1989)2月10日

⑱ 発 明 者 細 川 地 潮 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
⑲ 発 明 者 楠 本 正 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
⑲ 発 明 者 東 久 洋 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内  
⑳ 出 願 人 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 大 谷 保

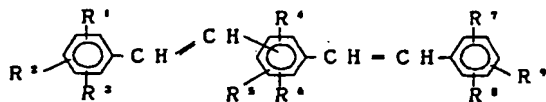
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

薄膜エレクトロルミネッセンス素子

## 2. 特許請求の範囲

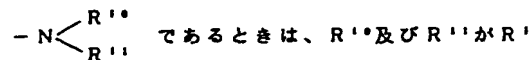
## (1) 一般式



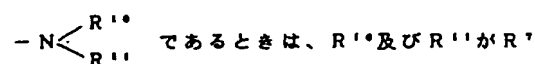
(式中、 $R^1 \sim R^9$  はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアシル基、カルボキシ

ル基あるいは  $-N \begin{smallmatrix} R^{10} \\ R^{11} \end{smallmatrix}$

( $R^{10}$  及び  $R^{11}$  はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フェニル基あるいは置換フェニル基である。)を示す。なお、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。また、 $R^1 \sim R^3$  のうちの 하나가



$\sim R^3$  の残部と結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成するか、または  $R^{10}$  と  $R^{11}$  が互いに結合し、置換、無置換の飽和5員環あるいは、置換、無置換の飽和6員環を形成してもよく、同様に  $R^7 \sim R^9$  のうちの 하나가



$R^9$  の残部と結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成するかまたは  $R^{10}$  と  $R^{11}$  が互いに結合し置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。但し、下記の①及び②の場合は除く。

①  $R^1 \sim R^3$  のすべてが水素原子である場合。

②  $R^1 \sim R^3$  のうちの 하나가炭素数1～4のアルキル基で残部が水素原子であり、 $R^4 \sim R^6$  のうちの二つ以上が水素原子で残部が炭素数

1~4のアルキル基であり、かつ $R^1 \sim R^4$ のうちの一つが炭素数1~4のアルキル基で残部が水素原子である場合。]

で表わされるジスチリルベンゼン系化合物を発光層の材料として用いたことを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 請求項1のジスチリルベンゼン系化合物よりなる分子堆積膜を薄膜状発光層として用いた薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 二つの電極間に、請求項1又は2の化合物からなる発光層を挟持したことを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(4) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極の順に積層してなり、かつ該発光層が請求項1又は2の化合物からなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

(5) 陽極/正孔注入輸送層/発光層/電子注入輸送層/陰極の順に積層してなり、かつ該発光層が請求項1又は2の化合物からなることを特徴とする薄膜エレクトロルミネッセンス素子。

であることが必要であり、そのため発光層に用いる化合物によってはピンホールが生じやすく、生産性が低いという問題があるとともに、発光層にテトラフェニルブタジエンを用いた実施例では青色発光における発光効率が著しく小さい。また、欧州特許公開0281381号公報によれば、陽極/正孔注入輸送層/発光層/陰極とした積層型のものが開示されている。ここで発光層は、ホスト物質(host material)とホスト物質内の微量の蛍光物質(fluorescent material)よりなる薄膜から構成されたものである。しかし、ここに開示されたEL素子は、緑色~赤色領域の発光に関しては、高出力を低電圧の印加で達成できるものの、青色発光は実現できない。

さらに、米国特許第4672265号明細書、同4725531号明細書、同4734338号明細書、同4741976号明細書および同4775820号明細書などには、電子受容性の電気的発光性化合物よりなる発光層と電子供与性の電気的発光性化合物よりなる発光層の二層の積

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明の薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは各種表示装置の発光体として用いられる薄膜エレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

エレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、自己発光のため視認性が高く、また完全固体素子であるため耐衝撃性に優れるという特徴を有しており、現在、無機、有機化合物を発光層に用いた様々なEL素子が提案され、実用化が試みられている。このうち、有機薄膜EL素子は、印加電圧を大幅に低下させることができるため、各種材料が開発されつつある。

例えば、特開昭59-194393号公報には25V以下の低電圧印加で高輝度を発現する有機薄膜EL素子が開示されている。このEL素子は、陽極/正孔注入層/発光層/陰極とした積層型のものであるが、電極間の膜厚が1 $\mu$ m以下のもの

層を基本構成として含む積層構造のEL素子が開示されている。ここで電気的発光性化合物は、高い発光量子効率を有するとともに、外部摂動を受けやすい $\pi$ 電子系を有し、電気的励起が可能な化合物である。

しかしこれらにおいては、発光層は2層とすることが必須であり、この2層の界面付近における2層を形成する電子供与性化合物と受容性化合物の励起錯体の形成に代表される各種相互作用による発光であり、界面の状態に発光性能は大きく依存するため、作製条件が難しく、界面の劣化による発光の減少が著しい。

また、米国特許4672265号明細書及び同4725513号明細書におけるEL素子は、2層の発光層のうち少なくとも1層はLB法による分子累積膜であり、この分子累積膜に用いられる長鎖アルキル鎖は耐熱温度が100℃程度であるので、熱に弱い(高分子学会誌 36, 267 (1987))。従って対向電極の蒸着時に、上記の分子累積膜等が損傷を受け素子の分留りは悪い

ものとなる。さらにこれに関する重要な欠点は、この長鎖アルキル鎖が電極に対してほぼ垂直の状態で並び層をなすため、絶縁層となり電荷の動性を著しく疎外することであり、これにより、この素子の発光性能は充分でなく実用性に欠ける。米国特許4734338号明細書、同4741976号明細書、同4775820号明細書には、絶縁層を付加した発光層2層構成が開示されているが、同様の電荷の移動性が疎外される理由で、発光性能は充分でなく、実用性に欠ける。

有機薄膜EL素子にジスチルベンゼン誘導体を用いたことについて触れている文献として、前述の欧州特許公開公報第281381号がある。この文献は、p-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン及びビス(スチリル)ベンゼン系色素を蛍光物質として用い、ホスト物質の中に微量埋めこんで使用する。この時、微量の蛍光物質が埋め込まれている薄膜状のホスト物質は発光層であり、発光層(発光層)が持つべき注入機能(電界印加により電極または正孔注入層より正孔を注入する

ことができ、かつ電極または電子注入層より電子を注入できる機能)、輸送機能(正孔及び電子を電界により輸送することのできる機能)、発光機能(正孔と電子の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能)のうち注入機能、輸送機能、発光機能の一部はホスト物質が担い、蛍光物質(ジスチルベンゼン誘導体)は、正孔と電子の再結合にตอบสนองして発光するという性質、すなわち発光機能の一部のみを利用することから、ホスト物質に微量(5モル%程度)含有させ用いているにすぎず、上記の3機能が必要な発光層としての性能は何ら開示されていない。

さらに、米国特許第4672265号明細書、同4725531号明細書、同4734338号明細書、同4741976号明細書及び同4775320号明細書、特開昭61-37890号公報などには、電気的発光性化合物の例として、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン及びそのアルキル基、アルコキシ基、アミノ基などの置換体が記載されているが、これらの化合物を

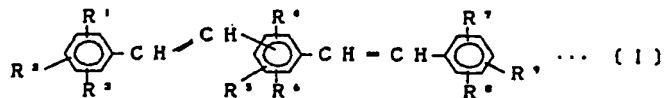
用いた素子の発光性能については何の開示もない。また前記のように発光層2層の相互作用による発光としているので、発光機能を助起錯体によるものと特定化した発明である。この特定化された発光機能によらずに、すなわち発光層の2層構造をとらずとも、発光層としてジスチルベンゼン誘導体からなる薄膜が機能しうることには何の技術開示もない。

(課題を解決するための手段)

そこで本発明者らは、上記従来技術の欠点を解消し、低電圧を印加するだけで特に青色光を高輝度かつ高効率に発光し、しかも構成が簡単に製造でき、その上不良品の発生が少なく高い歩留りで製造することができるEL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた。

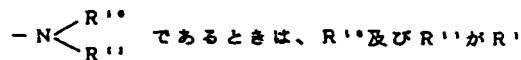
その結果、特定の構造のジスチルベンゼン系化合物、特にその分子堆積膜を発光層として用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、一般式



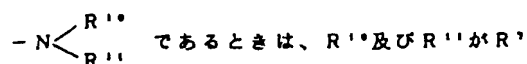
(式中、 $R^1 \sim R^2$  はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアシル基、カルボキシル基あるいは  $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^{10} \\ \text{R}^{11} \end{smallmatrix}$

( $R^{10}$ 及び $R^{11}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基あるいは置換フェニル基である。)を示す。なお、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。また、 $R^1 \sim R^2$ のうちの一つが



$\sim R^2$ の残部と結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成するか、または $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合し、置換、無

置換の飽和5員環あるいは、置換、無置換の飽和6員環を形成してもよく、同様に $R^1 \sim R^4$ のうちの一つが



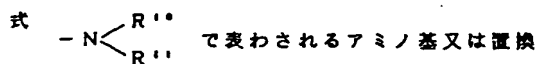
$\sim R^4$ の残部と結合して置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成するかまたは $R^{10}$ と $R^{11}$ が互いに結合し置換、無置換の飽和5員環あるいは置換、無置換の飽和6員環を形成してもよい。但し、下記の①及び②の場合は除く。

①  $R^1 \sim R^4$ のすべてが水素原子である場合。

②  $R^1 \sim R^4$ のうちの一つが炭素数1～4のアルキル基で残部が水素原子であり、 $R^1 \sim R^4$ のうちの二つ以上が水素原子で残部が炭素数1～4のアルキル基であり、かつ $R^1 \sim R^4$ のうちの一つが炭素数1～4のアルキル基で残部が水素原子である場合。]

で表わされるジスチリルベンゼン系化合物を発光層の材料として用いたことを特徴とする薄膜エレ

基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等)、炭素数1～6のアシル基(ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチル基など)、カルボキシ基あるいは



アミノ基( $R^{10}$ 、 $R^{11}$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6のアルキル基(メチル基、エチル基等)、フェニル基あるいは置換フェニル基(トリル基、キシリル基、エチルフェニル基等)である。)を示す。また、各 $R^1 \sim R^4$ は上述した如き態様で置換あるいは無置換の飽和5員環や飽和6員環を構成してもよい。

このような本発明のジスチリルベンゼン系化合物はのうち、特に一般式(1)中の真中のフェニレン基(置換フェニレン基)と二つのスチリル基(置換スチリル基)との結合がp-位であり、かつ二重結合が全てトランス構造のものが好ましく、とりわけこれらのうちアルキル置換体やアルコキシ置換体が発光能力が大きく、また青色発光能力

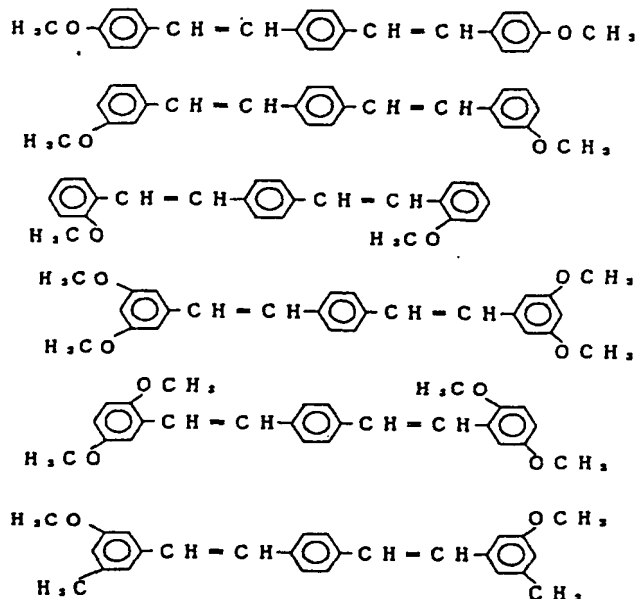
クトロルミネッセンス素子を提供するものである。

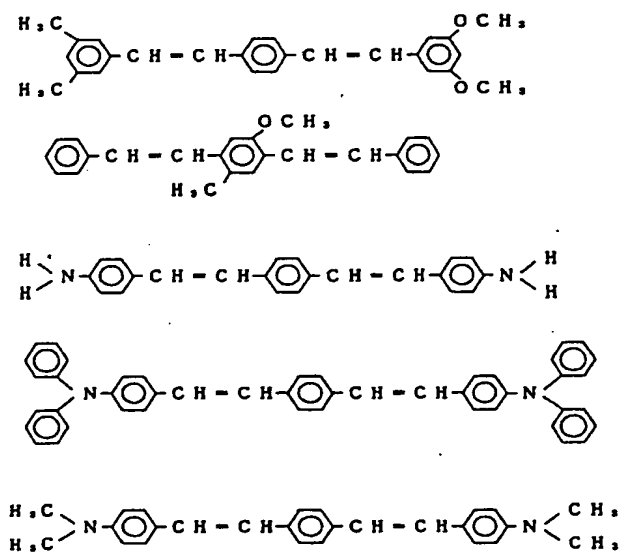
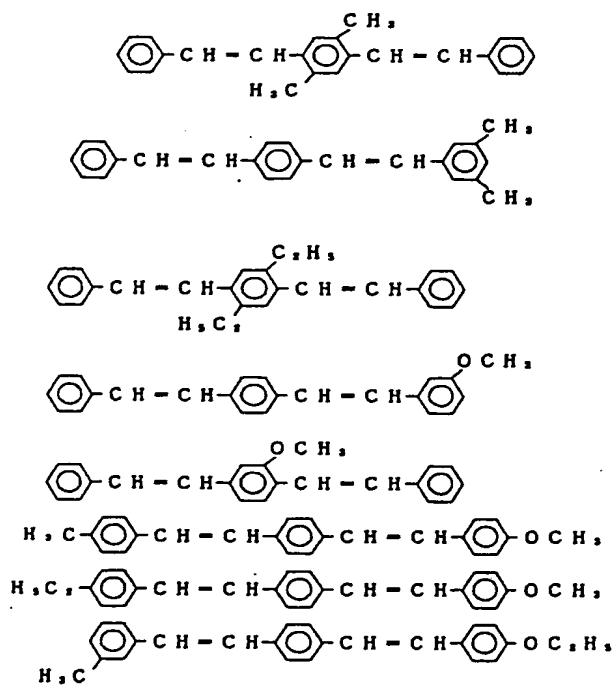
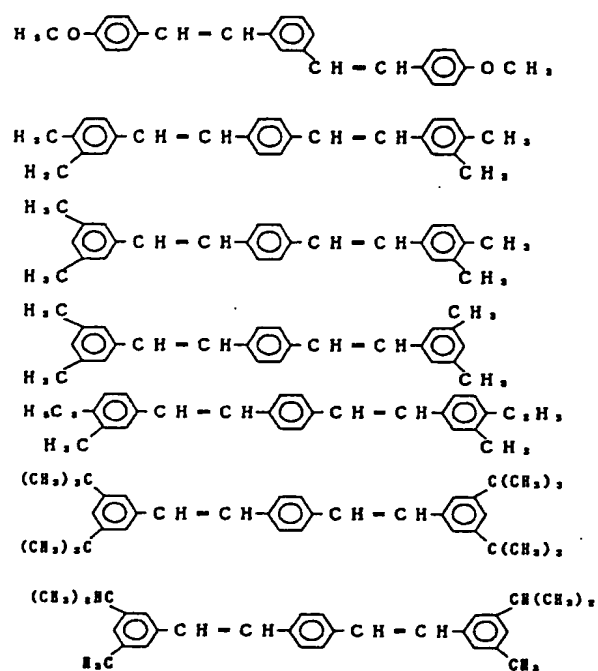
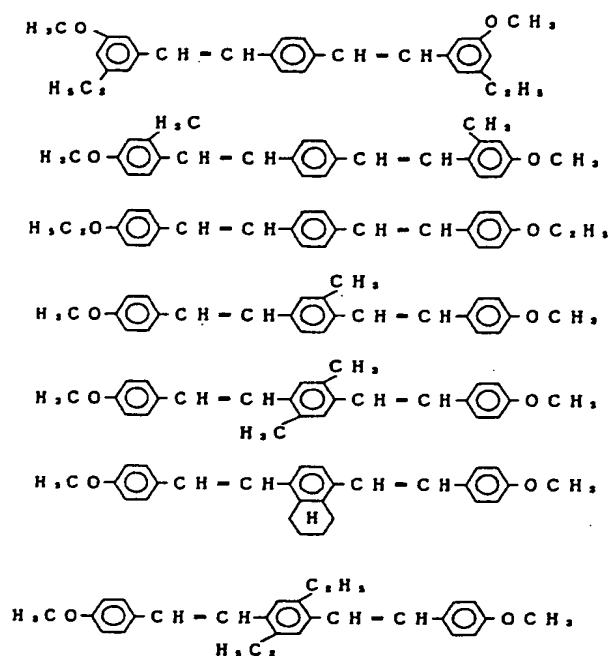
本発明の薄膜EL素子は、上記式(1)で表わされるジスチリルベンゼン系化合物よりなる発光層を用いればよく、その使用形態に特に制限はないが、好ましいものとしては、このジスチリルベンゼン系化合物よりなる薄膜状態の分子堆積膜を発光層とする。ここで分子堆積膜とは、化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜及び化合物の溶液状態又は液相状態より固体化し形成された薄膜を指称する。通常この分子堆積膜は、蒸着法、キャスト法、スピンコート法などで形成され、ラングミュアー・ブロッジェット(LB)法によって形成される薄膜(分子累積膜)とは区別される。

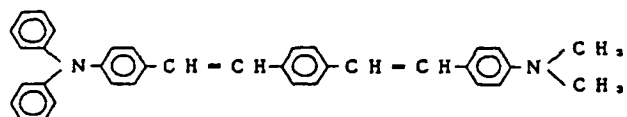
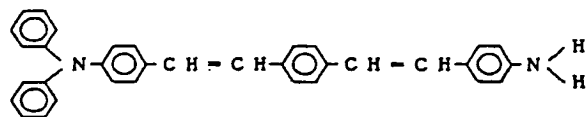
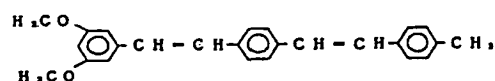
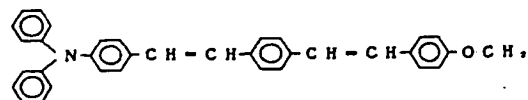
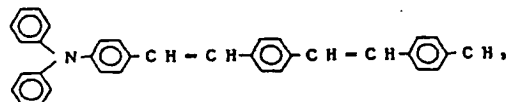
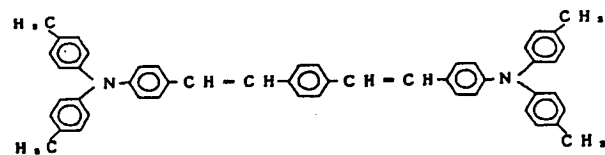
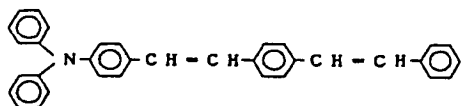
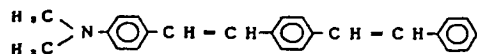
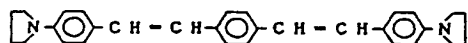
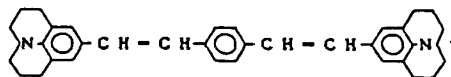
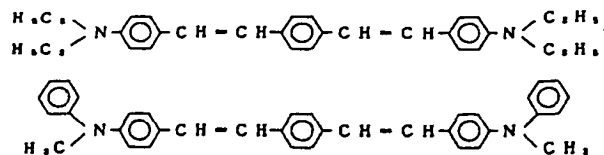
本発明において、発光層の材料として用いる上記式(1)のジスチリルベンゼン系化合物は、式中の置換基 $R^1 \sim R^4$ の種類により各種のものがあげられる。つまり、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基(メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(メトキシ

が大きいため最適である。しかしながら、上記①の場合と②の場合に相当するジスチリルベンゼン系化合物は、本発明の対象から除外される。

本発明に好適に使用されるジスチリルベンゼン系化合物の具体例をあげれば、次のとおりである。







本発明のEL素子において、上記発光層の膜厚は、特に制限はなく適宜状況に応じて選定すればよいが、通常は5nm~5μm程度とすればよい。また、本発明のEL素子の構成は各種の態様があるが、基本的には二つの電極（陽極と陰極）に間に、上記発光層を挟持した構成として、これに必要に応じて他層を介在させればよい。具体的には、(1)陽極／発光層／陰極、(2)陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極、(3)陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極などの構成がある。なお、これらのEL素子は、支持基板上に形成することが好ましい。

本発明のEL素子における発光層は、以下の三つの機能を併せ持つものである。即ち、

#### ①注入機能

電界印加時に、陽極又は正孔注入輸送層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入輸送層より電子を注入することができる機能

#### ②輸送機能

注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

#### ③発光機能

電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

但し、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また正孔と電子の移動度で表わされる輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

本発明のEL素子において、発光材料（発光層）として用いる前記一般式(1)の化合物は、イオ

ン化エネルギーが  $6.0 \text{ eV}$  以下であり、適当な陽極金属または陽極化合物を選べば、比較的電子を注入し易い。また電子親和力は、 $2.8 \text{ eV}$  以上であり、適当な陰極金属または陰極化合物を選べば、比較的電子を注入し易い。しかも、電子、正孔の輸送機能もすぐれている。さらに固体状態の蛍光性が強いので、再結合時に形成された上記化合物、その会合体または結晶等の励起状態を光に変換する能力が大きい。

本発明のEL素子において使用できる基板は、透明性を有するものが好ましく、一般にガラス、透明プラスチック、石英等が充当される。また、電極（陽極、陰極）としては、金、アルミニウム、インジウムなどの金属、合金、混合物あるいはインジウムチンオキไซด์（酸化インジウムと酸化錫の混合酸化物；ITO）、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等の透明材料を用いることが好ましい。なお陽極には、仕事関数の大きい金属または電気伝導性化合物が好適であり、また陰極には、仕事関数の小さい金属または電気伝導性化合物が好適である。これら

の電極は、少なくとも一方が透明あるいは半透明であることが好ましい。

前述した(1)陽極／発光層／陰極よりなる構成のEL素子を作成するには、例えば次の如き手順にしたがえばよい。即ち、まず、基板の上に電極を蒸着もしくはスパッタ法にて製膜する。この際、膜状の電極の膜厚は、一般に  $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に  $200 \text{ nm}$  以下が、発光の透過率を高める上で好ましい。次に、この電極の上に発光材料（一般式(1)の化合物）を、薄膜状に形成して発光層とする。発光材料の薄膜化方法は、スピンコート、キャスト、蒸着法等があるが、均一な膜が得やすいこと、及びピンホールが生成しないことから、とりわけ蒸着法が好ましい。発光材料の薄膜化に際して蒸着法を採用する場合、その蒸着の条件は、例えばボート加熱温度  $50 \sim 400^\circ\text{C}$ 、真空度  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度  $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ 、基板温度  $-50 \sim +300^\circ\text{C}$  の範囲で膜厚  $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$  となるように選定すればよい。この薄膜形成後、対向電極を蒸着法やスパッタ法に

て膜厚  $50 \sim 200 \text{ nm}$  で形成すれば、EL素子が作成される。なお、発光層の形成の条件は、一般式(1)の化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等によって異なり、様々に変動しうるが、ボート加熱温度は一般式(1)の化合物が分解しない温度にとどめることが好ましい。

また、(2)陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極の構成のEL素子を作成するには、まず電極を上記(1)のEL素子と同様に形成し、その後、正孔注入材料（正孔伝導化合物）を電極上に蒸着法で薄膜化して正孔注入輸送層を形成する。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じればよい。その後は上記(1)のEL素子を作成する場合と同様に、発光材料の薄膜形成及び対向電極の形成を行えば、所望する上記(2)の構成のEL素子が作成される。なお、この(2)の構成のEL素子において、正孔注入輸送層と発光層の作製順序を逆にし、電極、発光層、正孔注入輸送層、電極の順に作製することも可能である。

さらに、(3)陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極の構成のEL素子を作成するには、まず電極を上記(1)のEL素子と同様に形成し、その後、正孔注入輸送層を上記(2)のEL素子と同様に形成し、その上から上記(1)のEL素子を作成する場合と同様に、発光材料の薄膜を形成する。しかる後に、電子注入材料（電子伝導化合物）を蒸着法にて薄膜化することにより、発光層上に電子注入輸送層を形成し、最後に上記(1)のEL素子を作成する場合と同様に、対向電極を形成すれば、目的とする上記(3)の構成のEL素子が作成される。ここで、正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層の順序を、電子注入輸送層／発光層／正孔注入輸送層に変えて、電極、電子注入輸送層、発光層、正孔注入輸送層、電極の順に作製してもよい。

なお、本発明のEL素子では、正孔注入輸送層や電子注入輸送層は必ずしも必要ではないが、これらの層があると、発光性能が一段と向上する。ここで、正孔注入輸送層（正孔注入層）は、正孔



伝達化合物(正孔注入材料)よりなり、陽極より注入された正孔を、発光層に伝達する機能を持つ。この層をEし素子の陽極と発光層間に挟むことにより低電圧でより多くの正孔が発光層に注入され、素子の輝度は向上する。

ここで用いられる正孔注入輸送層の正孔伝達化合物は、電場を与えられた二個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達することができる化合物である。正孔注入輸送層を陽極と発光層との間に挟むことにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入される。さらに、陰極や電子注入輸送層から発光層に注入された電子は、発光層と正孔層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上する。ここで好ましい正孔伝達化合物は、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ボルト/cmの電場を与えられた電極間に層が配置された場合、少なくとも $10^{-4}$ cm<sup>2</sup>/ボルト・秒の正孔移動度をもつ。従って好ましい例としては、光導電材料において正孔の電荷輸送材として用いられてい

る各種化合物があげられる。

このような電荷輸送材として以下のような例があげられる。

- ①米国特許第3112197号明細書等に記載されているトリアゾール誘導体、
- ②米国特許第3189447号明細書等に記載されているオキサジアゾール誘導体、
- ③特公昭37-16096号公報等に記載されているイミダゾール誘導体、
- ④米国特許第3615402号、同3820989号、同3542544号明細書や特公昭45-555号、同51-10983号公報さらには特開昭51-93224号、同55-17105号、同56-4148号、同55-108667号、同55-156953号、同56-36656号公報等に記載されているポリアリーールアルカン誘導体、
- ⑤米国特許第3180729号、同4278746号明細書や特開昭55-88064号、同55-88065号、同49-105537号、同55-

-51086号、同56-80051号、同56-88141号、同57-45545号、同54-112637号、同55-74546号公報等に記載されているピラゾリン誘導体およびピラズロン誘導体、

⑥米国特許第3615404号明細書や特公昭51-10105号、同46-3712号、同47-25336号公報さらには特開昭54-53435号、同54-110536号、同54-119925号公報等に記載されているフェニレンジアミン誘導体、

⑦米国特許第3567450号、同3180703号、同3240597号、同3658520号、同4232103号、同4175961号、同4012376号明細書や特公昭49-35702号、同39-27577号公報さらには特開昭55-144250号、同56-119132号、同56-22437号公報、西独特許第1110518号明細書等に記載されているアリーールアミン誘導体、

⑧米国特許第3526501号明細書等に記載されているアミノ置換カルコン誘導体、

⑨米国特許第3257203号明細書等に記載されているオキサゾール誘導体、

⑩特開昭56-46234号公報等に記載されているスチリルアントラセン誘導体、

⑪特開昭54-110837号公報等に記載されているフルオレノン誘導体、

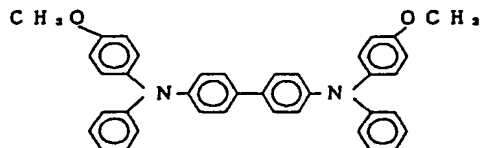
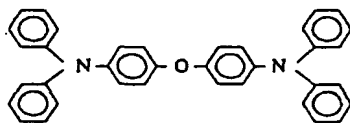
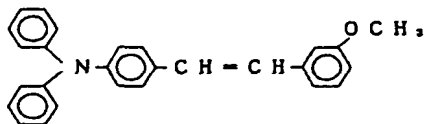
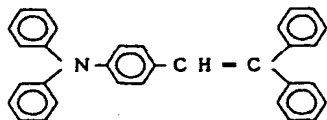
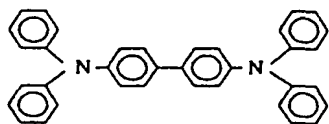
⑫米国特許第3717462号明細書や特開昭54-59143号、同55-52063号、同55-52064号、同55-46760号、同55-85495号、同57-11350号、同57-148749号公報等に記載されているヒドラゾン誘導体、

⑬特開昭61-210363号、同61-228451号、同61-14642号、同61-72255号、同62-47646号、同62-36674号、同62-10652号、同62-30255号、同60-93445号、同60-94462号、同60-174749号、同

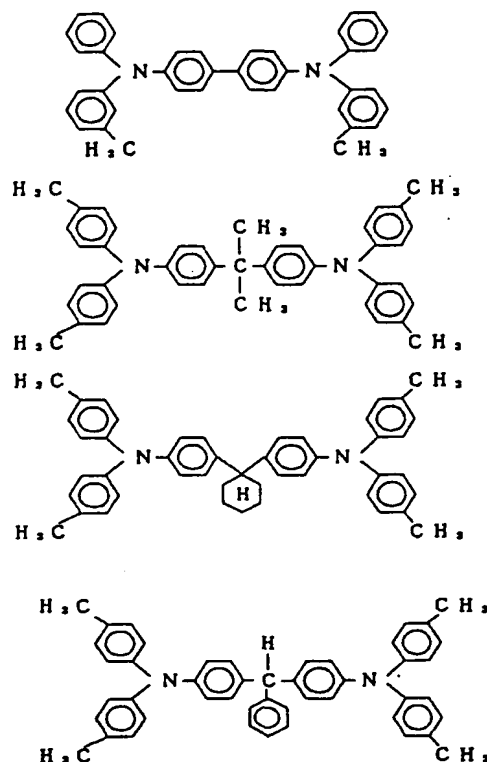
60-175052号公報等に記載されているスチルベン誘導体などを列挙することができる。

さらに特に好ましい例としては、特開昭63-295695号公報に開示されているホール輸送層としての化合物（芳香族三級アミン）や正孔注入層としての化合物（ポルフィリン化合物）をあげることができる。

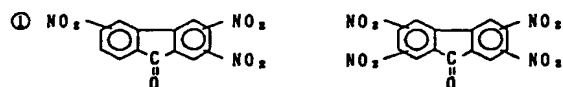
さらに特に正孔伝達化合物として好ましい例は、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報及び米国特許第4127412号明細書等に記載されているものである。それらの例を示せば次の如くである。



これらの正孔伝達化合物から正孔注入輸送層を形成するが、この正孔注入層は一層からなってもよく、あるいは上記一層と別種の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層してもよい。



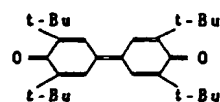
一方、電子注入輸送層（電子注入層）は電子を伝達する化合物よりなる。電子注入輸送層を形成する電子伝達化合物（電子注入材料）の好ましい例には、



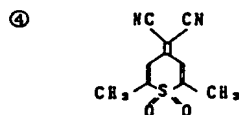
などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

②特開昭57-149259号、同58-55450号、同63-104061号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体、

③Polymer Preprints, Japan Vol. 37, No. 3 (1988), p.681等に記載されている



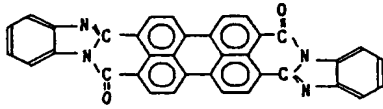
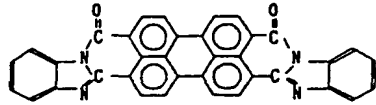
などのジフェニルキノロン誘導体、



などのチオピランジオ

キンド誘導体、

⑥J. J. Appl. Phys., 27, L 269(1988)等に記載されている



で変えられる化合物、

⑦特開昭60-69657号、同61-143764号、同61-148159号公報等に記載されているフレオレニリデンメタン誘導体、

⑧特開昭61-225151号、同61-233750号公報等に記載されているアントラキノジメタン誘導体及びアントロン誘導体などをあげることができる。

以上の構成よりなる本発明のEL素子は、直流

-4, 4'-ジアミン(TPD)を200mg入れ、さらに別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにオールトランス体である1, 4-ビス-(2-メトキシシスチリル)ベンゼンを200mg入れ真空蒸着装置に取付けた。

この後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し、TPDの入った前記ポートに通電し220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚70nmの正孔注入層(正孔注入輸送層)とした。さらにオールトランス体である1, 4-ビス-(2-メトキシシスチリル)ベンゼンの入った前記ポートに通電し、215℃まで加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の正孔注入層の上に蒸着し、膜厚70nmの発光層を得た。蒸着時の前記基板の温度は室温であった。その後、真空槽をあげ、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを1g入れ、電子ビーム蒸着装置のつばに銅を100g入れ、再び真空槽を $3 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し

を加える場合、陽極を+、陰極を-の極性として、電圧5~40Vを印加すれば発光する。逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず発光しない。また、交流や任意のパルス電圧を印加することでも、この場合陽極に+、陰極に-のバイアスの状態のときのみ発光する。

(実施例)

次に、本発明を実施例により更に詳しく説明する。

#### 実施例1

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

次に、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにN, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル

た。この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この時、同時に電子ビームにより銅を加熱し、0.2~0.3nm/秒で銅を蒸着し、前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。以上によりEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、マグネシウムと銅の混合物よりなる対向電極を負極として、直流20Vを印加したところ電流密度が21mA/cdの電流が流れ、青色の発光を得た。このときの発光極大波長は450nm、発光のCIE色度座標はx=0.15, y=0.11、発光輝度は135cd/m<sup>2</sup>であった。なお発光効率は0.176lm/Wであった。

#### 実施例2

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄し

た。

次いで、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにTPDを200mg入れ、さらに別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにオールトランス体である1, 4-ビス-(3, 4-ジメトキシステリル)ベンゼンを200mg入れて真空蒸着装置に取付けた。

その後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し、TPDの入った前記ポートに通電し、220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚80nmの正孔注入層(正孔注入輸送層)とした。さらにオールトランス体である1, 4-ビス-(3, 4-ジメトキシステリル)ベンゼンの入った前記ポートに通電し、210℃まで加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の正孔注入層の上に蒸着し、膜厚80nmの発光層を得た。蒸着時の前記基板の温度は室温であった。

その後、真空槽をあけ、発光層の上にステンレ

が付いているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

次いで、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにTPDを200mg入れ、さらに別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにオールトランス体である1, 4-ビス-(N, N'-ジエチルアミノ-4-ステリル)ベンゼンを200mg入れて真空蒸着装置に取付けた。

その後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し、TPDの入った前記ポートに通電し220℃まで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚80nmの正孔注入層(正孔注入輸送層)とした。さらに1, 4-ビス-(N, N'-ジエチルアミノ-4-ステリル)ベンゼンの入った前記ポートに通電し、230℃

ス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを1g入れ、電子ビーム蒸着装置のろつばに銅を100g入れ、再び真空槽を $3 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。このとき、同時に電子ビームにより銅を加熱し、0.2~0.3nm/秒で銅を蒸着し、前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。以上によりEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、マグネシウムと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、直流14Vを印加したところ、電流密度が13mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、青色の発光を得た。このときの発光極大波長は467nm、発光のCIE色度座標はx=0.15、y=0.20、発光輝度は100cd/m<sup>2</sup>であった。なお、発光効率0.174lm/Wであった。

### 実施例3

透明電極として用いる膜厚100nmのITO

235℃に加熱して蒸着速度0.1nm/秒で透明支持基板上の正孔注入輸送層の上に蒸着し、膜厚80nmの発光層を得た。蒸着時の前記基板の温度は室温であった。

その後、真空槽をあけ、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを1g入れ、電子ビーム蒸着装置のろつばに銅を100g入れ、再び真空槽を $3 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。このとき、同時に電子ビームにより銅を加熱し、0.2~0.3nm/秒で銅を蒸着して前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。以上によりEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、マグネシウムと銅の混合物よりなる対向電極を負極として、直流17Vを印加したところ電流密度が194mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、緑色の発光を得た。このときの発光極大波長は508nm、発光輝度は40cd/

mlであった。

#### 実施例 4

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(25mm×75mm×1.1mm、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分超音波洗浄し、さらにイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

次いで、この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにオールトランス体である1,4-ビス-(N,N'-ジフェニルアミノ-4-スチリル)ベンゼンを200mg入れて真空蒸着装置に取付けた。

その後、真空槽を $2 \times 10^{-4}$ Paまで減圧し、オールトランス体である1,4-ビス-(N,N'-ジフェニルアミノ-4-スチリル)ベンゼンの入った前記ポートに通電し、210~220℃に加熱して、蒸着速度0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚300nmの発光層を得た。

(4-シアノスチリル)ベンゼンにしたEL素子を作製した。ただし、発光層の材料の蒸着時のポート温度は270℃であり、発光層の膜厚は600nmであった。尚、対向電極は金を蒸着して形成した。

この素子のITO電極を負極、金よりなる対向電極を正極として直流100Vを印加したが、電流密度が15nA/cdの電流しか流れず発光は生じなかった。

#### 比較例 2

実施例4と同様にして発光層を1,4-ビス-(4-ニトロスチリル)ベンゼンにしたEL素子を作製した。ただし、発光層の材料の蒸着時のポート温度は260℃とし、発光層の膜厚は900nmとした。尚、対向電極は金を蒸着して形成した。

この素子のITO電極を負極、金よりなる対向電極を正極として直流100Vを印加したが、電流密度が12nA/cdの電流しか流れず発光は生じなかった。

蒸着時の前記基板の温度は室温であった。

その後、真空槽をあけ、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを1g入れて、電子ビーム蒸着装置のろつばに銅を100g入れ、再び真空槽を $3 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した。この後、マグネシウム入れのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。このとき、同時に電子ビームにより銅を加熱し、0.2~0.3nm/秒で銅を蒸着して前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。以上によりEL素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、マグネシウムと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、直流19Vを印加したところ電流密度が180mA/cdの電流が流れ、緑色の発光を得た。このときの発光極大波長は517nm、発光輝度は30cd/mlであった。

#### 比較例 1

実施例4と同様にして発光層を1,4-ビス-

#### (発明の効果)

叙上の如く、本発明のEL素子は低電圧を印加するだけで高輝度を得ることができ、その構成も簡単であり、容易に製造することができる。また、このEL素子によれば、従来困難とされていた青色発光を高輝度、高効率で達成することができる。

さらに、ピンホールなどの不良も少なく、また大面積化も容易であり、生産性が高く、各種機器の表示用のEL素子として安価で安定した製品を提供することが可能である。

特許出願人 出光興産株式会社  
代理人 弁理士 大谷 保



## 手続補正書 (自発)

平成2年5月1日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

## 1. 事件の表示

特開平1-29681

## 2. 発明の名称

薄膜エレクトロルミネッセンス素子

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

出光興産株式会社

## 4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門5-10-13

マガタニビル4階

氏 名 (7873) 弁理士 大 谷 保

電 話 (459) 1291 番



## 5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

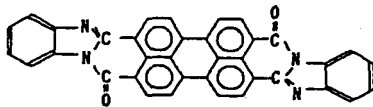
(1) 明細書第4頁3行目の「本発明の」を「本発明は」に訂正する。



物よりなる電極 (Mg:Cu 電極) を形成して、EL素子を作製した。

この素子のMg:Cu電極を負極、ITO電極を正極として、直流電圧14Vを印加した。その結果を第1表に示す。

式



(2) 同第14頁3行目と4行目の間に「本発明のジスチリルベンゼン系化合物は、公知の Wittig 法による合成法にて簡易に合成できる。」を加入する。

(3) 同第36頁下から2行目～1行目の「N, N'-ビス(3-メチルフェニル)」を「N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)」に訂正する。

(4) 同第44頁下から3行目と2行目の間に次の文章を挿入する。

## 「実施例5～8

発光層及び正孔注入層の材料に、第1表に示す化合物を用い、以下実施例1と同様にしてEL素子を作製し、その性能を評価した。結果を第1表に示す。

## 実施例9

実施例1と同様にして基板/ITO/正孔注入層/発光層までを作製し、さらに下記式よりなる電子注入層を蒸着法により膜厚10nmに形成し、最後に実施例1と同様にマグネシウムと銅の混合

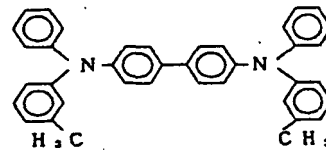
第 1 表

	発 光 層	正孔注入層	正孔注入層の膜厚 (nm)	発光層の膜厚 (nm)
実施例 5		TPDA <sup>*1</sup>	60	60
実施例 6		TPAC <sup>*1</sup>	60	60
実施例 7		TPAC <sup>*1</sup>	60	60
実施例 8		TPAC <sup>*1</sup>	60	80
実施例 9		TPAC <sup>*1</sup>	60	60

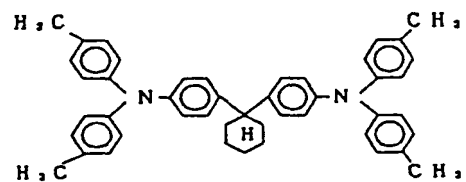
第 1 表 (続 表)

	印加電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝 度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光色	発光効率 (lm/W)
実施例 5	12	50	400	青色	0.22
実施例 6	20	17	250	青色	0.23
実施例 7	13	200	45	青緑色	-
実施例 8	20	90	120	青緑色	-
実施例 9	12	45	400	青色	-

\* 1



\* 2



(以 上)